




Decontaminating organic gel and use thereof for decontaminating surfaces

Patent number: FR2798603
Publication date: 2001-03-23
Inventor: PASCAL JEAN LOUIS; CHEUNG DAVID; FAVIER
FREDERIC; RIGAL PHILIPPE; BARGUES STEPHANE
Applicant: TECH EN MILIEU IONISANT STMI S (FR)
Classification:
- **International:** B01J13/00; C23F1/44; G21F9/30
- **European:** C23G1/14; C23G1/02B; G21F9/00B2B
Application number: FR19990011741 19990920
Priority number(s): FR19990011741 19990920

Also published as:

 WO0122431 (A1)
 EP1228512 (A1)
 US6689226 (B1)

Abstract of FR2798603

The invention concerns a decontaminating gel consisting of a solution comprising: a) a viscosifier; b) an active decontaminating agent; wherein the viscosifier a) is an exclusively organic viscosifier selected among the water soluble organic polymers. Said gel is designed for radioactive decontamination of surfaces, in particular metal surfaces.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :

2 798 603

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

99 11741

⑤① Int Cl⁷ : B 01 J 13/00, C 23 F 1/44 // G 21 F 9/30

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 20.09.99.

③⑦ Priorité :

⑦① Demandeur(s) : SOCIÉTÉ DES TECHNIQUES EN
MILIEU IONISANT STMI — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 23.03.01 Bulletin 01/12.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : Se reporter à la fin du
présent fascicule

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦② Inventeur(s) : CHEUNG DAVID, RIGAL PHILIPPE,
BARGUES STEPHANE, FAVIER FREDERIC et PAS-
CAL JEAN LOUIS.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : BREVATOME.

⑤④ GEL ORGANIQUE DE DECONTAMINATION ET SON UTILISATION POUR LA DECONTAMINATION DE
SURFACES.

⑤⑦ Gel de décontamination constitué par une solution
comprenant:

- a) un agent viscosant;
 - b) un agent actif de décontamination;
- dans lequel l'agent viscosant a) est un agent viscosant
exclusivement organique choisi parmi les polymères organi-
ques hydrosolubles.

Ce gel est utilisable pour la décontamination radioactive
de surfaces, en particulier de surfaces métalliques.

FR 2 798 603 - A1



GEL ORGANIQUE DE DECONTAMINATION
ET SON UTILISATION
POUR LA DECONTAMINATION DE SURFACES

DESCRIPTION

5
La présente invention a pour objet un gel organique de décontamination utilisable pour la décontamination radioactive de surfaces, en particulier
10 de surfaces métalliques.

Par gel « organique », on entend, selon l'invention, un gel dans lequel les agents viscosants sont essentiellement organiques, c'est-à-dire exempts de toute matière inorganique ou minérale.

15 La décontamination de pièces souillées par des éléments radioactifs peut être réalisée, soit par des traitements mécaniques, soit par des traitements chimiques.

20 Les méthodes faisant appel à des traitements mécaniques présentent l'inconvénient d'entraîner une modification plus ou moins importante de la surface de la pièce et d'être, de plus, difficiles à mettre en oeuvre sur des pièces de forme compliquée.

25 Les méthodes de traitement par trempage qui consistent essentiellement à entraîner les éléments radioactifs fixés sur la surface de la pièce au moyen de solutions d'agents actifs de décontamination appropriés, en particulier de Ce(IV) stabilisé en
30 milieu acide fort concentré tel qu'acide nitrique ou sulfurique, présentent l'inconvénient de conduire à la production de volumes importants d'effluents dont le traitement ultérieur notamment par concentration est très onéreux.

Par ailleurs, les méthodes par trempage mettant en oeuvre des solutions posent certains problèmes pour le traitement de pièces de grandes dimensions qu'il est difficile d'immerger et de tremper
5 totalement dans la solution de réactifs.

Les solutions de décontamination ne permettent en effet le traitement par trempage que de pièces métalliques démontables de tailles limitées, c'est-à-dire que ces solutions ne peuvent en pratique
10 être utilisées que dans le cadre du démantèlement d'installations radioactives.

D'autre part, la décontamination sur place d'installation radioactive par projections de solutions aqueuses produit de grandes quantités d'effluents
15 radioactifs pour une efficacité limitée en raison du faible temps de contact avec les pièces.

Il a donc été proposé de viscoser les solutions de décontamination comprenant un agent actif par des agents viscosants/gélifiants, en particulier
20 par des solides divisés de grande surface spécifique, de petites tailles de particules élémentaires et chimiquement inertes.

Parmi les solides répondant à ces exigences, les supports minéraux tels que les alumines et les silices, disponibles dans le commerce, qui
25 présentent en outre une grande diversité de leurs caractéristiques telles que caractère hydrophile, hydrophobe, pH..... apparaissent comme le meilleur moyen de viscoser/gélifier ces solutions.

30 La pulvérisation de tels gels, au contraire des solutions, peut permettre la décontamination sur place de surfaces métalliques importantes qui ne sont pas nécessairement horizontales, mais qui peuvent être aussi inclinées ou même verticales.

Les gels de décontamination peuvent donc être décrits comme des solutions colloïdales comprenant un agent viscosant généralement minéral tel que l'alumine ou la silice et un agent actif de
5 décontamination, par exemple un acide, une base, un agent oxydant, un agent réducteur ou un mélange de ceux-ci, qui est choisi notamment en fonction de la nature de la contamination et de la surface.

Ainsi un gel alcalin pour aciers inox et
10 ferritiques présentera des propriétés dégraissantes pour l'élimination de la contamination non fixée.

Un gel oxydant pour aciers inox permettra l'élimination de la contamination fixée à chaud et à froid. Un gel réducteur sera utilisé de préférence en
15 complément du gel oxydant et de manière alternée pour la dissolution des oxydes formés à chaud par exemple dans le circuit primaire des réacteurs à eau pressurisée (REP).

Enfin un gel acide pour aciers ferritiques
20 permettra d'éliminer la contamination fixée à froid.

L'utilisation de gels pour la décontamination radioactive de pièces est décrite en particulier dans le document FR-A-2 380 624.

Dans ce document, on utilise un gel
25 décontaminant constitué par une solution colloïdale d'un composé organique ou minéral auquel on ajoute éventuellement un produit décontaminant tel que l'acide chlorhydrique, le chlorure stanneux, l'oxine et/ou le fluorure de sodium.

30 Bien que ces gels donnent des résultats satisfaisants, ils présentent toutefois l'inconvénient de ne pouvoir éliminer la radioactivité incrustée que sur une faible épaisseur de la surface de la pièce, par exemple sur une épaisseur d'environ $1\mu\text{m}$.

Le Document FR-A-2 656 949 décrit un gel décontaminant oxydant qui permet d'éliminer les éléments radioactifs déposés sur la pièce ainsi que les éléments radioactifs incrustés sur sa surface.

5 Ce gel décontaminant est constitué par une solution colloïdale comprenant :

a) 8 à 25 % en poids d'un agent gélifiant minéral, de préférence à base de silice, de préférence de silice pyrogénée ou d'alumine,

10 b) 3 à 10 mol/l d'une base minérale ou d'un acide minéral, et

c) 0,1 à 1 mol/l d'un agent oxydant tel que Ce^{IV} , Co^{III} ou Ag^{II} ayant un potentiel normal d'oxydoréduction E_0 supérieur à 1400 mV/ENH (électrode normale à hydrogène) en milieu acide fort ($\text{pH} < 1$) ou de la forme réduite de cet agent oxydant.

Dans ce dernier cas, le gel comprend de plus 0,1 à 1 mol/l d'un composé d) capable d'oxyder la forme réduite de cet agent oxydant.

20 Dans le gel décontaminant décrit ci-dessus, la présence des constituants b) et c) permet d'assurer respectivement l'élimination des dépôts radioactifs formés sur la surface de la pièce et l'élimination de la radioactivité incrustée, par érosion contrôlée de la surface à décontaminer.

25 Ce gel oxydant ne présente cependant pas une efficacité suffisante vis-à-vis des couches d'oxydes métalliques adhérentes déposées sur la surface d'alliages tels que les aciers austénitiques, l'Inconel 600 et l'Incoloy.

30 Le document FR-A-2 695 839 décrit donc un gel décontaminant réducteur qui permet d'éliminer ces couches d'oxyde métallique adhérentes et qui comprend :

a) 20 à 30 % en poids d'un agent gélifiant minéral, de préférence à base d'alumine,

b) 0,1 à 14 mol/l d'une base minérale, telle que NaOH ou KOH, et

5 c) 0,1 à 4,5 mol/l d'un agent réducteur ayant un potentiel d'oxydoréduction E_0 inférieur à -600 mV/ENH en milieu base forte ($pH \geq 13$) choisi parmi les borohydrures, les sulfites, les hydrosulfites, les sulfures, les hypophosphites, le zinc et l'hydrazine.

10 L'application des gels sur la surface, par exemple la surface métallique, à décontaminer s'effectue de préférence par projection au pistolet, par exemple sous une pression pouvant aller de 50 jusqu'à 160 bars et même au-delà, le gel étant agité
15 avant la pulvérisation pour rendre le gel homogène. Après une durée d'action adéquate, le gel est rincé par projection d'eau, puis les effluents générés sont traités par exemple par neutralisation, décantation et filtration.

20 Tous les gels décrits ci-dessus, qu'ils soient alcalins, acides, réducteurs ou oxydants, présentent outre les avantages déjà mentionnés plus haut, comme la possibilité de traiter des pièces de forme complexe, les avantages notamment d'une mise en
25 oeuvre facile, d'une faible quantité de réactifs chimiques pulvérisés par unité de surface, donc d'une faible quantité d'effluents produits par le rinçage des gels appliqués, d'un temps de contact parfaitement maîtrisé avec la surface à traiter et donc d'un
30 contrôle de l'érosion en cours de décontamination. En outre, du fait qu'il est possible de pulvériser le gel à distance, les doses absorbées par les agents chargés de l'assainissement radioactif sont fortement diminuées.

Des gels typiques de l'art antérieur sont commercialisés par la Société FEVDI sous le nom de "FEVDIRAD"

5 Tous les gels ci-dessus, qu'ils soient acides, alcalins, oxydants ou réducteurs présentent également, en particulier pour ce qui est des gels oxydants, un bon pouvoir corrosif.

10 Malheureusement, ils ne supportent pas les grandes vitesses de cisaillement imposées par la pulvérisation qui est le procédé le plus classique pour l'application de ces gels.

15 En effet, tous ces gels comportant un agent viscosant minéral, en particulier de la silice, que celle-ci soit hydrophile, hydrophobe, basique ou acide ont des propriétés rhéologiques caractérisées par un comportement thixotrope ; la viscosité diminue sous cisaillement lors de la projection, puis on assiste à une restructuration du gel après cessation du cisaillement avec adhésion à la surface. Un rhéogramme
20 en hystérésis caractérise le comportement d'un tel fluide.

Le contrôle de cette thixotropie est fondamental pour permettre une projection et une adhérence optimale du gel sur la surface à traiter. La
25 rapidité de la reprise des gels, ou restructuration partielle ou totale, constitue le concept primordial pour leur projection.

En effet, la restructuration signifie un retour à la gélification, donc une adhérence sur la
30 surface, et un temps de reprise court caractérise un gel récupérant rapidement une viscosité suffisante après projection pour éviter toute coulure.

Quelle que soit la charge en agent viscosant minéral des gels décrits ci-dessus ou
35 actuellement commercialisés, les temps de reprise sont

trop longs. Par exemple, pour diverses charges en Cab-O-Sil[®] M5 qui est une silice pyrogénée hydrophile et acide commercialisée par la Société DEGUSSA, les temps de reprise sont toujours supérieurs à 5 secondes, ce qui est notoirement excessif.

Le temps de retour à une viscosité suffisante pour que le gel adhère à la paroi peut être certes diminué, mais cela nécessite alors d'augmenter de manière importante la charge minérale.

La viscosité sous agitation avant projection est alors grande et la pulvérisation devient difficile. De plus, cette charge minérale croissante génère d'importantes quantités d'effluents au rinçage et de déchets solides à traiter.

Par exemple, à l'heure actuelle 20 Kg de gel donnent après traitement par filtration des effluents de rinçage, un volume de déchets radioactifs correspondant à un fût de 200 l.

Il y avait lieu d'améliorer les propriétés rhéologiques des gels décrits plus haut, qui comprennent un agent viscosant exclusivement minéral composé notamment de particules micrométriques de silice fumée ou de mélanges d'alumine et de silice tout en réduisant leur charge minérale et sans affecter leurs qualités corrosives.

De telles améliorations ont été obtenues dans le document FR-A-2 746 328 qui décrit un gel organominéral de décontamination constitué par une solution colloïdale comprenant un agent viscosant et un agent actif de décontamination, l'agent viscosant comprenant la combinaison d'un agent viscosant minéral, tel que de la silice ou de l'alumine et d'un agent viscosant organique ou coviscosant choisi parmi les polymères organiques hydrosolubles, tels que les

polymères de l'acide acrylique et ses copolymères avec l'acrylamide.

Selon ce document, l'incorporation dans l'agent viscosant du gel de décontamination, en plus de
5 l'agent viscosant minéral, d'un agent viscosant organique (appelé coviscosant) permet d'améliorer fortement les propriétés rhéologiques des gels, et de diminuer de manière importante leur charge minérale et les déchets solides produits sans que les propriétés
10 corrosives et autres qualités de décontamination de ces gels ne soient affectées.

L'ajout du coviscosant organique entraîne ainsi une diminution de la charge minérale, qui est dans ces gels voisine de 5 %, au lieu des 20 % en poids
15 pour les gels précédents, faisant appel à des agents viscosants uniquement minéraux.

Les gels décrits dans ce document sont parfaitement projetables, sont facilement éliminés par rinçage après application, la filtration lors du
20 traitement des effluents est facilitée et le volume des déchets solides ultimes est diminué d'autant.

Par ailleurs, le polymère ou tensioactif coviscosant organique est facilement dégradé lors du traitement des effluents.

25 Cependant, bien que réduite, la charge minérale des gels décrits dans le document FR-A-2 746 328 est encore importante, puisque généralement voisine de 5 %, ce qui implique notamment la nécessité d'un système de filtration complexe.

30 De plus, pour récupérer cette charge minérale résiduelle, le personnel intervenant se trouve exposé à une certaine dose de radiations.

Il est par ailleurs important de réduire de manière générale le volume des déchets solides générés
35 lors des opérations de décontamination eu égard aux

problèmes de stockage et de protection de l'environnement qui se trouvent ainsi posés.

Il existe donc un besoin pour un gel de décontamination dont la charge minérale provenant de l'agent viscosant soit fortement réduite, voire même substantiellement supprimée, afin de générer un volume de déchets solides minimal. Cette diminution ou suppression de la charge minérale doit être obtenue sans que les autres propriétés du gel ne soient compromises.

Ces autres propriétés, qui ne doivent pas être affectées, sont en particulier les propriétés rhéologiques. Le temps de reprise doit être notamment le plus court possible et le système doit être suffisamment liquide sous agitation pour permettre une projection.

De même, les qualités corrosives de ces gels ne doivent pas se trouver détériorées et les facteurs de décontamination obtenus doivent être au moins identiques à ceux des gels existants.

Le but de la présente invention est de fournir un gel de décontamination qui réponde, entre autres, à l'ensemble des besoins cités ci-dessus.

Le but de la présente invention est encore de fournir un gel de décontamination qui ne présente pas les inconvénients, défauts, limitations et désavantages des procédés de l'art antérieur et qui résolve les problèmes de l'art antérieur.

Ce but et d'autres encore sont atteints, conformément à l'invention, par un gel de décontamination constitué par une solution comprenant :

- a) un agent viscosant ;
- b) un agent actif de décontamination ;

dans lequel l'agent viscosant a) est un agent viscosant exclusivement organique choisi parmi les polymères organiques hydrosolubles.

Les gels selon l'invention ne contiennent
5 donc aucun viscosant minéral, tel que de la silice ou de l'alumine. En conséquence, du fait que leur charge minérale, liée au viscosant est substantiellement nulle, tous les inconvénients dus aux déchets solides créés par cette charge minérale se trouvent éliminés,
10 en particulier un système de filtration et de récupération complexe et coûteux de ces déchets n'est plus nécessaire.

Les seuls déchets produits en faible quantité ne contiennent que des produits organiques
15 facilement dégradables, de préférence exclusivement composés de carbone, d'azote, d'oxygène et d'hydrogène sans éléments prohibés dans le nucléaire, tels que le soufre ou les halogènes.

Il est à noter que cette suppression totale
20 de tout agent viscosant minéral est obtenue sans que les autres propriétés fondamentales des gels ne soient affectées de manière négative. Les propriétés fondamentales sont notamment les propriétés rhéologiques, ainsi que les propriétés corrosives. En
25 particulier, les facteurs de décontamination obtenus avec les gels de l'invention sont tout à fait comparables, voire supérieurs, à ceux des gels analogues de l'art antérieur, c'est-à-dire des gels comprenant le même agent de décontamination, mais
30 comportant un agent viscosant minéral seul ou en combinaison avec un viscosant, comme dans le document FR-A-2 746 328.

Les gels selon l'invention gardent, de manière surprenante, leur structure caractéristique,
35 beaucoup plus longtemps que les gels comprenant un

viscosant minéral, et sèchent beaucoup moins vite, tout en conservant également leurs propriétés de corrosion. Leur élimination par rinçage est ainsi facilitée et le volume des effluents de rinçage réduit.

5 En outre, les gels selon l'invention présentent une excellente tenue en température - par exemple, jusqu'à 80°C - ou, en d'autres termes, une excellente résistance à la chaleur, c'est-à-dire que le recyclage et les propriétés de corrosion prolongées de
10 ces gels, sont, entre autres, conservées à ces températures élevées. Cette propriété est particulièrement importante dans certaines utilisations spécifiques, où les surfaces à traiter sont en permanence à une température élevée, par exemple,
15 supérieure, ou égale à 40°C.

La préparation des gels selon l'invention est facile et rapide et ne fait appel qu'à des réactifs facilement disponibles, de faible coût ; les gels selon l'invention peuvent donc être mis en oeuvre à grande
20 échelle et sur un plan industriel.

Les gels selon l'invention relèvent d'une démarche totalement surprenante et allant à l'encontre de ce qui aurait pu être attendu. En effet, rien n'aurait pu laisser penser que la suppression totale du
25 viscosant minéral dans les gels de l'art antérieur, représentés notamment par FR-A-2 746 328, conduirait à des gels présentant toutes les propriétés requises, en particulier pour ce qui concerne leur rhéologie.

Ainsi, il a pu être mis en évidence que si
30 l'on augmentait la quantité de viscosant organique (viscosant) dans les compositions de gel du document FR-A-2 746 328, en vue de compenser une diminution de la charge minérale, réalisée dans le but de réduire la masse de déchets, la viscosité obtenue n'était pas
35 suffisante pour envisager une utilisation par

projection et l'on obtenait même un liquide lorsque l'on accroissait encore la concentration en coviscosant.

Or, de manière totalement inattendue, selon
5 l'invention, le fait de supprimer totalement le viscosant minéral ne conduit pas comme on aurait pu l'attendre à une dégradation plus importante des propriétés du gel, mais bien au contraire à un gel répondant à tous les critères voulus et même au-delà.

10 L'invention triomphe donc d'un préjugé et apporte une solution aux problèmes de l'art antérieur.

Selon la caractéristique essentielle de l'invention, l'agent viscosant a) est un agent viscosant exclusivement organique qui est choisi parmi
15 les polymères hydrosolubles.

Ces polymères peuvent être utilisés dans le gel à une teneur, généralement de 1 à 11 % de préférence 2 à 8 % en poids, de préférence encore de 4 à 6 % en poids ; à ces teneurs, ils permettent
20 notamment une amélioration significative des propriétés rhéologiques des gels et une suppression totale de la charge minérale, par exemple, en alumine et/ou en silice. Le polymère a généralement une masse molaire définie par la masse molaire moyenne en poids de
25 200 000 à 5 000 000 g/mol. Par polymère selon l'invention, on entend aussi bien les homopolymères que les copolymères, séquencés ou statistiques.

De préférence, ce polymère doit remplir un certain nombre de conditions liées en particulier à son
30 utilisation dans des installations nucléaires.

Il doit tout d'abord être soluble.

Il ne doit comporter ni soufre, ni halogène, tel que le fluor ou le chlore prohibés dans

le nucléaire, il doit participer au minimum à la charge organique globale, il doit présenter une bonne résistance en présence des agents actifs de décontamination b) : par exemple une bonne résistance en milieu acide et/ou oxydant ou encore en milieu basique et/ou réducteur. Il doit, en outre, être peu sensible à la force ionique du milieu, être thermiquement stable dans la plage de température généralement de 0 à 50°C et au-delà.

Parmi les nombreux polymères organiques hydrosolubles préférés, il a été mis en évidence que les polymères de l'acide acrylique, et ses copolymères avec l'acrylamide remplissaient ces critères et permettaient de préparer un gel répondant aux exigences mentionnées plus haut.

Le polymère acide polyacrylique est constitué par la répétition du motif monomère (I) suivant : $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})-$.

La masse molaire moyenne en poids des polymères d'acide polyacrylique est généralement de 450 000 à 4 000 000. De préférence, la masse molaire moyenne en poids est de 4 000 000. En effet, il a été mis en évidence que la formation d'un gel nécessite des pourcentages de polymère croissants avec la diminution de la chaîne macromoléculaire. Cela est dû au fait qu'une masse molaire moyenne en poids importante correspondant à une longueur de chaîne plus grande doit favoriser une meilleure réticulation et donc la formation d'un gel plus visqueux pour une quantité moins grande de polymère.

Les copolymères de l'acide acrylique avec l'acrylamide ont généralement une masse molaire moyenne

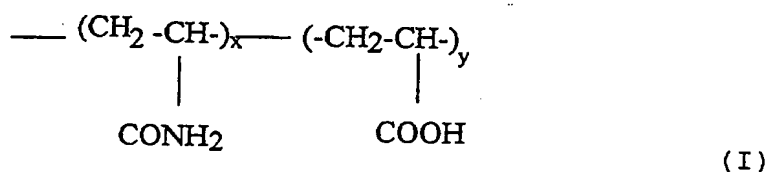
en poids de 200 000 à 5 000 000 ; de préférence de 200 000 à 4 000 000.

Le pourcentage de chacun de monomères dans le copolymère d'acide acrylique et d'acrylamide est variable ; le copolymère comprendra généralement de 95 à 60 % en poids d'acide acrylique et de 5 à 40 % en poids d'acrylamide.

Un copolymère préféré est un copolymère de masse molaire moyenne en poids de 200 000 et dont le pourcentage en poids d'acrylamide est de 10 %.

Ces copolymères peuvent être séquencés ou statistiques.

Le copolymère statistique, de formule (I) :

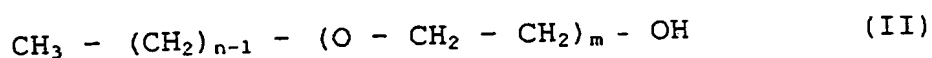


est ainsi construit à partir de deux types de blocs de longueurs variables constitués pour l'un de motifs monomères acide acrylique et pour l'autre de motifs monomères acrylamide.

Les exemples de copolymères acide acrylique-acrylamide adéquats sont les copolymères commercialisés par la Société SCOTT BADER®, sous le nom de TEXIPOL®, tels que le TEXIPOL® 63 - 510. Ce produit se présente sous la forme d'une solution aqueuse à 25 % d'un copolymère acide polyacrylique-acrylamide (masse molaire : 10^6 ; pourcentage d'acrylamide : 20 - 30 %) dispersé dans une phase organique composé de white spirit de toluène ou d'isopar à 20 % sous forme d'émulsion avec 5 % de tensioactif.

Eventuellement, les gels selon l'invention peuvent comprendre, en outre, également un surfactant organique qui est inclus dans l'agent viscosant organique.

5 Les surfactants de la famille des éthers polyoxyéthyléniques de formule (II) :



10 encore dénommés C_nE_m , remplissent les critères requis, c'est-à-dire, entre autres, une stabilité suffisante notamment dans les milieux très acides, très oxydants et électrolytiquement forts comme les gels de décontamination.

15 Dans la formule ci-dessus, n définit la longueur de la chaîne aliphatique et est un entier qui peut varier de 6 à 18, de préférence de 6 à 12, m commande la taille de la tête polaire et est un entier qui peut varier de 1 à 23, de préférence de 2 à 6.

20 Parmi ces surfactants, les composés C_6E_2 (éther hexylique du di(éthylène glycol)), C_{10}E_3 et C_{12}E_4 sont préférés.

De tels composés C_nE_m sont disponibles auprès des Sociétés ALDRICH® et SEPPIC®.

25 La nature du surfactant dépend du type de gel de décontamination mis en oeuvre, c'est-à-dire de la nature et de la teneur de l'agent actif de décontamination b) et de la nature et de la teneur de l'agent viscosant organique polymère.

30 Ainsi, les composés C_nE_m sont-ils particulièrement adaptés à une utilisation dans des gels comprenant de l'acide polyacrylique, en

particulier dans des gels oxydants acides comprenant de l'acide polyacrylique.

De même, la teneur en surfactant dépend de la nature du gel de décontamination ainsi que de la
5 concentration et de la nature de l'agent viscosant organique.

Cette teneur en surfactant sera généralement comprise entre 0,1 et 5 % en poids, de préférence entre 0,2 et 2 % en poids, de préférence
10 encore entre 0,5 et 1 % en poids.

L'agent viscosant a) selon l'invention peut être utilisé dans tout gel de décontamination quel que soit le type de celui-ci, c'est-à-dire quel que soit l'agent actif de décontamination b) mis en oeuvre dans
15 le gel de décontamination.

Il peut, en particulier être utilisé à la place de l'agent viscosant exclusivement minéral mis en oeuvre dans l'un quelconque des gels de décontamination de l'art antérieur tels que ceux décrits par exemple
20 dans les documents FR-A-2 380 624 ; FR-A-2 656 949 et FR-A 2 695 839, ou il peut être mis en oeuvre à la place de l'agent viscosant comprenant la combinaison d'un agent viscosant minéral et d'un agent viscosant organique décrit dans le document FR-A-2 746 328.

On a vu que les gels de décontamination sont de différentes natures suivant l'agent actif de décontamination b) qu'ils contiennent ; on distingue en général les gels dits alcalins, les gels acides, les gels réducteurs et les gels oxydants.
25

Ainsi, le gel de décontamination selon l'invention peut contenir comme agent actif de décontamination b) un acide, de préférence un acide minéral choisi de préférence parmi l'acide
30

chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique et leurs mélanges.

L'acide est généralement présent à une concentration de 1 à 10 mol/l, de préférence de 3 à 10
5 mol/l.

Un tel gel dit "gel acide" est particulièrement adapté pour éliminer la contamination fixée à froid sur les aciers ferritiques.

Dans ce type de gel acide, l'agent
10 viscosant est de préférence un acide polyacrylique, de préférence encore de masse molaire moyenne en poids élevée, c'est-à-dire supérieure ou égale à 450 000, par exemple, voisine de 4 000 000.

L'agent viscosant est dans ce type de gel
15 généralement présent à une concentration de 3 à 12 % en poids.

Le gel de décontamination selon l'invention peut également contenir en tant qu'agent actif de décontamination b), une base de préférence une base
20 minérale choisie de préférence parmi la soude, la potasse et leurs mélanges.

La base est généralement présente à une concentration de 0,1 à 14 mol/l.

Un tel gel dit "gel alcalin" présente
25 d'intéressantes propriétés dégraissantes et est particulièrement adapté pour éliminer la contamination non fixée sur les acides inox et ferritiques.

Dans ce type de gel alcalin, l'agent viscosant est de préférence un copolymère acide
30 acrylique-acrylamide, par exemple de type TEXIPOL, 63-510.

Un exemple typique de gel de décontamination basique ou alcalin selon l'invention est constitué par une solution comprenant :

- de 9 à 11 % en poids de copolymère acide acrylique-acrylamide de masse molaire moyenne en poids de 200 000 et contenant 20 % en poids d'acrylamide ;
- de 1 mol/l à 12 mol/l de soude, de préférence 3 mol/l.

Un tel gel thixotrope basique selon l'invention sans aucune charge minérale viscosante présente les propriétés suivantes :

- une durée de vie de l'ordre de la semaine ;
- un temps de synthèse de 2 jours ;
- des propriétés rhéologiques permettant la projection sans coulure ;
- un rinçage aisé à l'eau sous faible pression.

Il est à noter que ce gel ne nécessite aucun chauffage lors de sa synthèse.

Le gel de décontamination selon l'invention peut encore contenir comme agent actif de décontamination b) un agent réducteur, cet agent réducteur peut être par exemple un agent réducteur tel que celui décrit dans le document FR-A-2 695 839 dans lequel l'agent réducteur utilisé est un agent réducteur présentant un potentiel normal d'oxydoréduction E_0 inférieur à -600 mV/ENH (électrode normale à hydrogène) en milieu base forte ($\text{pH} \geq 13$).

A titre d'exemple de tels agents réducteurs, on peut citer les borohydrures, les sulfites, les hydrosulfites, les sulfures, les hypophosphites, le zinc, l'hydrazine et leurs mélanges.

Lorsqu'on utilise des borohydrures, sulfites, sulfures, hydrosulfites ou hypophosphites, ceux-ci sont généralement sous la forme de sels métalliques, par exemple de sels de métaux alcalins tels que le sodium.

Lorsqu'on utilise comme agent réducteur le borohydrure de sodium, le pH de la solution colloïdale est de préférence supérieur ou égal à 14 pour que le borohydrure reste stable.

Les agents réducteurs comme cela est décrit dans le document FR-A-2 695 839 sont généralement associés à une base minérale telle que NaOH ou KOH à une concentration généralement comprise entre 0,1 et 14 mol/l, la concentration en agent réducteur étant, quant à elle, généralement comprise entre 0,1 et 4,5 mol/l.

Dans un tel gel réducteur l'agent viscosant est plutôt un copolymère acide acrylique-acrylamide, par exemple de type TEXIPOL, 63-510.

Un tel gel dit "gel réducteur" est en général utilisé en complément et en alternance d'un gel oxydant tel que décrit ci-dessous.

Un tel gel permet notamment de fragiliser et de déplacer les couches d'oxyde métalliques superficielles adhérentes qui se sont déposées à chaud sur la surface d'alliages telles que les aciers inoxydables austénitiques, l'Inconel et l'Incoloy qui forment les circuits primaires des réacteurs à eau pressurisée (REP) qui ne sont pas sensibles à l'action des gels décontaminants oxydants.

Un exemple typique de gel de décontamination réducteur selon l'invention est constitué par une solution comprenant :

- de 9 à 11 % en poids de copolymère acide acrylique-acrylamide de masse molaire moyenne en poids de 200 000, et contenant 20 % en poids d'acrylamide ;
- de 1 à 12 mol/l de soude, de préférence
5 3 mol/l ;
- de 1 à 4 mol/l de NaBH_4 , de préférence
3 mol/l.

Un tel gel réducteur selon l'invention présente les caractéristiques suivantes :

- 10 - durée de vie du gel aux alentours d'une semaine ;
- temps de synthèse de 2 jours ;
- propriétés rhéologiques permettant la projection sans coulure ;
- 15 - rinçage aisé à l'eau sous faible pression.

Ce gel ne nécessite en outre aucun chauffage lors de sa synthèse.

20 Le gel de décontamination selon l'invention peut encore contenir, en tant qu'agent actif de décontamination b), un agent oxydant.

Cet agent oxydant peut être par exemple un agent oxydant tel que celui décrit dans le document FR-A-2 659 949 dans lequel l'agent oxydant utilisé est un
25 agent oxydant qui doit présenter un potentiel normal d'oxydoréduction supérieur à 1400 mV/ENH en milieu acide fort ($\text{pH} < 1$), c'est-à-dire un pouvoir oxydant supérieur à celui du permanganate.

A titre d'exemple de tels agents oxydants,
30 on peut citer Ce^{IV} , Co^{III} et Ag^{II} et leurs mélanges.

En effet, les potentiels des couples oxydoréducteurs correspondant à ces agents oxydants ont les valeurs suivantes :

5	$\text{Ce}^{\text{III}}/\text{Ce}^{\text{IV}}$	$E_o/\text{ENH} = 1610 \text{ mV}$
	$\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$	$E_o/\text{ENH} = 1820 \text{ mV}$
	$\text{Ag}^{\text{I}}/\text{Ag}^{\text{II}}$	$E_o/\text{ENH} = 1920 \text{ mV}$

10 L'utilisation de ces agents oxydants puissants convient en particulier lorsque la surface à décontaminer est une surface métallique, par exemple en alliage noble, tel que les aciers inoxydables 304 et 316L, l'Inconel et l'Incolloy.

15 De plus, ces agents oxydants peuvent aussi oxyder certains oxydes colloïdaux très peu solubles tels que le PuO_2 pour les transformer en une forme soluble telle que PuO_2^{2+} .

20 Dans le gel décontaminant de l'invention, on peut aussi utiliser l'agent oxydant sous sa forme réduite, par exemple on peut utiliser Ce^{III} , Co^{II} , Ag^{I} , à condition d'ajouter au gel un composé capable d'oxyder cette forme réduite, ou à condition d'associer le gel à un autre gel ou à une autre solution colloïdale contenant un composé capable d'oxyder cette forme.
25 réduite de l'agent oxydant.

Le composé capable d'oxyder la forme réduite de l'agent oxydant peut être constitué par exemple par un persulfate de métal alcalin.

30 Les agents oxydants, parmi lesquels le Cérium (IV) est préféré, sont généralement associés, à une base minérale, ou à des fins de stabilisation, à un acide minéral tel que HCl , H_3PO_4 , H_2SO_4 et de préférence

HNO₃ à une concentration généralement comprise entre 1 et 10 mol/l, de préférence de 2 à 10 mol/l, de préférence encore de 2 à 3 mol/l, par exemple 2,88 mol/l, la concentration en agent oxydant étant, quant à elle, généralement comprise entre 0,1 et 2 mol/l, de préférence entre 0,6 et 1,5 mol/l, de préférence encore cette concentration est de 1 mol/l.

Lorsqu'on utilise comme agent oxydant un cation oxydant tel que Ce^{IV}, Ag^{II} ou Co^{III}, celui-ci peut être introduit sous la forme d'un de ses sels tels que nitrate, sulfate ou autre, mais il peut être aussi électrogénéré.

Les gels oxydants préférés contiennent du cérium (IV) sous forme de nitrate de cérium (IV) électrogénéré Ce(NO₃)₄ ou de l'hexanitrate cérate de diammonium (NH₄)₂Ce (NO₃)₆, ce dernier étant préféré du fait de la relative instabilité du nitrate de cérium (IV) en milieu nitrique concentré.

L'acide nitrique stabilise le cérium au degré d'oxydation IV, participe à la corrosion et assure, entre autres, le maintien en solution des espèces corrodées, à savoir des oxo-nitrato complexes des métaux de transition constitutifs de l'alliage métallique.

De tels gels contiennent l'agent viscosant organique, de préférence l'acide polyacrylique à une concentration généralement de 2 à 12 % en poids.

De préférence, dans ce type de gel, l'agent viscosant est un acide polyacrylique, de préférence encore un acide polyacrylique, de masse molaire moyenne en poids relativement élevée, par exemple de 4 000 000,

mais on peut aussi mettre en oeuvre du TEXIPOL, par exemple du TEXIPOL 63-510, déjà décrit ci-dessus.

Ce type de gel peut également comprendre, en plus dudit viscosant, un agent tensioactif ou surfactant tel que défini plus haut, de préférence du C_6E_2 ou du $C_{12}E_4$, à une concentration de 0,1 à 1,5 % en poids.

Un premier exemple typique de gel de décontamination oxydant selon l'invention est constitué par une solution comprenant :

- de 10 à 13 % en poids de copolymère acide acrylique-acrylamide de masse molaire moyenne en poids de 200 000, et contenant 20 % en poids d'acrylamide ;

- de 2 à 3 mol/l, de préférence 2,88 mol/l de HNO_3 ;

- de 0,1 à 2 mol/l de $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$.

Un tel gel oxydant présente les propriétés suivantes :

- durée de vie en moyenne d'une semaine ;
- temps de synthèse entre 2 et 10 jours ;
- propriétés rhéologiques permettant la projection sans coulure ;

- pouvoir corrosif de 0,3 $\mu m/2$ heures/kg/m² ;
- rinçage aisé à l'eau sous faible pression.

Un deuxième exemple typique de gel de décontamination oxydant selon l'invention est constitué par une solution comprenant :

- de 7 à 8 % en poids d'acide polyacrylique de masse molaire moyenne en poids de 450 000 ;

- de 2 à 3 mol/l, de préférence 2,88 mol/l de HNO_3 ;

- de 0,1 à 2 mol/ de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$;
- jusqu'à 1 % en poids de tensioactifs, de préférence C_6E_2 ou C_{12}E_4 .

Un tel gel oxydant contenant de l'acide
5 polyacrylique en tant qu'agent viscosant présente les propriétés suivantes :

- durée de vie entre 2 et 5 jours ;
- temps de synthèse d'environ 2 jours ;
- propriétés rhéologiques permettant la
10 projection sans coulure ;
- pouvoir corrosif compris entre 0,3 et 0,7 $\mu\text{m}/2$ heures/kg/m².

Un troisième exemple typique de gel de
décontamination oxydant selon l'invention est constitué
15 d'une solution comprenant :

- 0,6 à 1,2 mol/l de préférence 0,9 mol/l de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ ou de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$,

- 2 à 3 mol/l, de préférence 2,88 mol/l de HNO_3 ,

- 20 - 3,0 à 4,5 % en poids, de préférence 3,7 % en poids d'un acide polyacrylique de masse molaire moyenne en poids de 4 000 000.

Les caractéristiques de ce gel sont les suivantes :

- 25 - Rhéologie : temps de reprise inférieur à 1 s et viscosité de 12 000 mPa.s à 5 s⁻¹.
- Corrosion : 1,33 $\mu\text{m}/4$ heures pour 1 kg de gel par m², soit 0,3 $\mu\text{m}/\text{h}$;
30 1,07 μm pour 1 heure d'application à 40°C ;

0,95 μ m pour $\frac{1}{2}$ heure
d'application à 80°C.

- Durée de vie du gel : environ 24 heures.
- Rinçage : très facile sous faible
pression d'eau.

5 Les gels décontaminants décrits ci-dessus
peuvent être utilisés en particulier pour la
décontamination de surfaces métalliques et ce, aussi
bien dans le cadre de la maintenance périodique
10 d'installations existantes, que du démantèlement
d'installations nucléaires.

Les gels selon l'invention peuvent être
utilisés par exemple pour décontaminer des cuves, des
15 piscines de stockage de combustible, des boîtes à gants
etc.

Aussi, l'invention a également pour objet
un procédé de décontamination d'une surface métallique,
qui comprend l'application sur la surface à
décontaminer d'un gel décontaminant selon l'invention,
20 le maintien de ce gel sur la surface pendant une durée
suffisante pour réaliser la décontamination, cette
durée allant par exemple de 10 min. à 24 h, de
préférence de 30 min à 10 h, et de préférence encore de
2 à 5 heures, et l'élimination de ce gel de la surface
25 métallique ainsi traitée par exemple par rinçage ou par
action mécanique.

Selon un aspect particulièrement important
de l'invention dû aux propriétés excellentes de tenue
en température des gels selon l'invention, la surface à
30 décontaminer peut être une surface dont la température
est, même en permanence, supérieure ou égale à 40°C,
par exemple, de 40°C à 80°C.

Les quantités de gel déposées sur la surface à décontaminer sont généralement de 100 à 2000 g/m² de préférence de 100 à 1000 g/m², de préférence encore de 200 à 800 g/m².

5 Il est évident que l'on pourra répéter le traitement plusieurs fois en utilisant chaque fois le même gel ou des gels de natures différentes lors des différentes étapes successives, chacune de ces étapes comprenant l'application d'un gel, le maintien du gel
10 sur la surface et l'élimination du gel de la surface, par exemple par rinçage ou action mécanique.

De même, le traitement peut être répété sur l'ensemble de la surface à traiter ou sur une partie
15 seulement de celle-ci présentant par exemple une forme complexe, ou en fonction de l'activité de la surface (mRad/h) en certains points particuliers de celle-ci nécessitant un traitement intensif.

On peut également effectuer, en particulier avant la première application du gel, un ou plusieurs
20 rinçages des surfaces à décontaminer à l'aide d'eau ou d'une solution aqueuse, de préférence sous forte pression, afin d'assainir et/ou de dégraisser la surface à traiter.

Par exemple, le procédé de décontamination
25 pourra comprendre les étapes successives suivantes comme cela est décrit dans le document FR-A-2 695 839 :

1) appliquer sur la surface à décontaminer un gel décontaminant réducteur conforme à l'invention, maintenir ce gel sur la surface pendant une durée
30 allant de 10 min à 5 h et rincer la surface métallique pour éliminer ce gel réducteur, et

2) appliquer sur la surface ainsi traitée, un gel oxydant en milieu acide, maintenir ce gel sur la surface pendant une durée allant de 30 min à 5 h et rincer la surface métallique ainsi traitée pour éliminer ce gel oxydant.

Ou bien le procédé de décontamination pourra comprendre les étapes suivantes :

- projection sur la surface à décontaminer d'une solution de soude pendant une durée, par exemple de 30 minutes,

- rinçage à l'eau,
- application sur la surface ainsi traitée d'un gel oxydant en milieu acide et son maintien sur la surface pendant une durée de 30 minutes à 5 heures, de préférence pendant deux heures,

- rinçage à l'eau.

Le temps de contact peut varier entre de larges limites et dépend également de la nature de l'agent actif de décontamination et de la nature de l'agent viscosant organique.

A titre d'exemple, pour un gel oxydant acide comprenant un acide polyacrylique ou TEXIPOL® 63 - 510 comme viscosant organique, la durée de contact est de préférence de 30 min à 5 heures, de préférence encore de 2 à 5 heures.

Pour un gel réducteur, le temps de contact sera de préférence de 10 minutes à 5 heures.

L'application du gel sur la surface métallique à décontaminer peut être effectuée par des procédés classiques, par exemple par projection au pistolet, par trempage et égouttage, par emballage ou encore au moyen d'un pinceau. De préférence, on

applique le gel par projection/pulvérisation au pistolet, par exemple sous une pression (compresseur Airless) au niveau de l'injecteur allant de 10 à 200 kg/cm² par exemple, de 10 à 160 kg/cm², par exemple
5 encore de 50 à 100 kg/cm².

Le gel peut être éliminé, de préférence par rinçage, de la surface traitée, on peut également l'éliminer par d'autres moyens par exemple mécaniques ou par un jet de gaz, par exemple d'air comprimé.

10 Pour réaliser le rinçage, on utilise habituellement de l'eau déminéralisée ou une solution aqueuse dans laquelle le gel utilisé peut être dissous ou dans laquelle il peut former une pellicule détachable et entraînable par l'eau.

15 Le rinçage peut se faire sous pression c'est-à-dire à une pression par exemple de 10 à 160 kg/cm².

Selon une caractéristique particulièrement intéressante de l'invention, et du fait que les gels
20 selon l'invention, comprenant un agent viscosant uniquement organique, conservent sur une durée prolongée, pouvant aller jusqu'à 48 heures et plus, leur texture de gel, le rinçage de la surface est beaucoup plus facile, peut se faire à faible pression
25 par exemple 15 kg/cm², ou même sans pression et demande une quantité réduite d'eau déminéralisée ou autre, par exemple moins de 10 litres/m².

Le nombre des traitements (ou passes) de rinçage lors d'une opération de décontamination est
30 réduit, puisque le gel selon l'invention ne contient pas de charge minérale.

De nouveau, grâce à l'invention, la quantité d'effluents générés définie notamment par le volume des effluents de rinçage est grandement réduite.

Au contraire, les gels de l'art antérieur, dont l'agent viscosant est minéral, en partie ou en totalité, et qui comprennent uniquement par exemple de la silice, deviennent après application, et en un temps relativement court, secs et craquelés, leur rinçage est très difficile et demande une quantité élevée d'eau sous forte pression. De ce fait d'importantes quantités d'effluents liquides sont générés.

Les effluents de rinçage sont ensuite traités de manière adéquate, par exemple ils peuvent être neutralisés, par exemple par la soude dans le cas où un gel acide a été mis en oeuvre.

Les effluents sont ensuite généralement soumis à une séparation solide-liquide, par exemple par filtration avec un filtre à cartouches pour donner d'une part des effluents liquides, et d'autre part des déchets solides dont la quantité est extrêmement réduite, voire nulle, du fait de la très faible charge minérale des gels selon l'invention qui provient en fait seulement de l'agent actif de décontamination.

Dans la plupart des cas, la quantité de charge minérale dans le gel selon l'invention est même si faible, qu'elle permet de transférer les effluents de rinçage vers un évaporateur sans aucun traitement préalable.

Les gels décontaminants de l'invention peuvent être préparés de façon simple, par exemple en ajoutant à une solution aqueuse du constituant b), c'est-à-dire de l'agent actif de décontamination, l'agent viscosant a) exclusivement organique. Dans le

cas d'un gel oxydant dont l'agent actif b) comprend, outre, l'agent oxydant, un acide minéral choisi, par exemple, parmi HNO_3 , HCl , H_3PO_4 , H_2SO_4 et leurs mélanges, de préférence HNO_3 , il s'est avéré que le
5 procédé de préparation suivant était particulièrement avantageux, notamment en terme de temps de préparation : on mélange, tout d'abord, l'agent viscosant a) et une solution d'acide minéral sous agitation et, éventuellement, chauffage, pour
10 solubiliser le polymère et obtenir un gel acide visqueux et homogène, et on agite ensuite audit gel acide, sous agitation, l'agent oxydant, tel que $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$.

Les gels selon l'invention ont généralement
15 une durée de stockage très longue, cependant l'inertie chimique de certains surfactants bien que bonne est limitée dans le temps, par exemple en présence d'un oxydant tel que le $\text{Ce}(\text{IV})$.

La grande solubilité de ces surfactants
20 induit une rapide homogénéisation lors de leur incorporation dans le gel. Leur introduction dans la solution doit donc de préférence se faire peu de temps avant l'utilisation des gels pour une efficacité optimale.

25 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture des exemples suivants donnés bien entendu à titre illustratif et non limitatif.

Exemple 1Préparation de gels oxydants contenant un copolymère acide acrylique-acrylamide

5

On a préparé des gels oxydants acides dont l'agent actif est $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ dans l'acide nitrique et qui comprennent un copolymère acide acrylique-acrylamide, à savoir du TEXIPOL 63 510, en tant qu'agent viscosant organique.

10

Exemple, 1A

15

Dans une première série de préparation donnée à titre comparatif, les gels préparés comprennent de la silice (CaS O Sil M5) et sont basés sur les gels décrits dans le document FR-A-2 746 328.

20

Ces gels sont préparés de la manière suivante : la solution d'acide nitrique et le « TEXIPOL » sont chauffés modérément à une température d'environ 50°C sous agitation, le temps d'obtenir un mélange homogène, ce temps peut aller d'environ 24 heures à environ 48 heures.

25

Après refroidissement à température ambiante, on ajoute $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ et la silice ; enfin, on agite afin d'homogénéiser.

Le tableau I suivant regroupe les différentes compositions des échantillons préparés.

Tableau I

N°	SiO ₂ (CabosilM5) en g	Texipol 63510 en g	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃)(1M) ₆ en g	HNO ₃ (2,88M) en g
1	4	1,5	38,4	56,1
2	3	2	38,4	56,6
3	2	3	38,4	56,6
4	1	4	38,4	56,6
5	0,5	5	38,4	56,1
6	0,5	8	38,4	53,1

5

Au cours de ce premier échantillonnage, quelle que soit la quantité croissante ajoutée de TEXIPOL®, en vue de compenser la diminution de la charge minérale, la viscosité obtenue n'est pas suffisante pour envisager une utilisation par projection. Au contraire, la diminution de la charge en silice entraîne une perte de viscosité. En effet, pour les échantillons de 1 à 5, on observe une diminution de la viscosité, à tous les régimes de cisaillement, jusqu'à l'obtention de liquides pour les numéros quatre et cinq.

De manière surprenante, lorsqu'on augmente le pourcentage de TEXIPOL®, on atteint une viscosité suffisante.

Ainsi, la sixième synthèse a effectivement donné lieu à un gel dont la viscosité s'est révélée très importante. La présence de silice dans le milieu est alors apparue comme secondaire au regard des propriétés rhéologiques des gels et a pu être totalement éliminée. Dans l'exemple suivant, on a donc préparé des compositions selon l'invention dont la

teneur en matière minérale viscosante (silice) est nulle.

Exemple 1B

5

Des gels oxydants sans aucune charge minérale (dans l'agent viscosant) ont été préparés de la manière suivante : le TEXIPOL®, dont la concentration est supérieure à 5 % en poids, est ajouté sous chauffage à la solution d'acide nitrique, et forme une solution homogène. Il suffit alors d'ajouter directement $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$.

10

Une démixtion se produit au moment du mélange. Il faut attendre un certain temps en maintenant une agitation modérée (3 à 10 jours) selon la composition du gel en TEXIPOL® et en $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ avant d'obtenir le gel.

15

Afin de contrôler plus précisément l'effet de la concentration du TEXIPOL® sur la viscosité en s'affranchissant de l'effet de sel provoqué par la présence d'un sel métallique dans le milieu, on a préparé des gels dont la concentration en $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ a été diminuée de 1 M à 0,5 M. Les compositions de ces gels sont présentées dans le tableau II suivant.

25

Tableau II

Numéro	Nom	Texipol 63510 en g	$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ en g	$\text{HNO}_3(2,88\text{M})$ en g
7	Tg8 ^{0,5}	8	20 (0,5 M)	72
8	Tg10 ^{0,5}	10	20 (0,5 M)	70
9	Tg12 ^{0,5}	12	20 (0,5 M)	68

Pour déterminer qualitativement le pourcentage de Texipol nécessaire à une bonne viscosité des gels, une série de huit synthèses avec des pourcentages différents en Texipol (de 9 % à 20 % en poids) a été réalisée. Le tableau III donne les compositions de chacun des gels. La concentration en $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ est constante et égale à environ 1 M.

Tableau III

Numéro	Nom	Texipol 63510 en g	$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ en g	$\text{HNO}_3(2,88\text{M})$ en g
10	Tg9	9	33,5 (1 M)	57,5
11	Tg10	10	33,5	56,5
12	Tg11	11	33,5	55,5
13	Tg12	12	33,6	54,4
14	Tg13	13	33,6	53,4
15	Tg14	14	33,6	52,4
16	Tg15	15	33,6	51,4
17	Tg16	20	33,2	46,8

On constate que les gels à concentration faible en cérium (n°7, 8 et 9) ont un aspect moins visqueux que leurs homologues dont la concentration est plus forte. Leur coloration est aussi plus pâle.

Plus le pourcentage de Texipol est élevé plus la viscosité est grande, et corrélativement le temps de préparation est plus court.

Dans le but d'étudier l'influence de l'augmentation en titre en Ce (IV) sur les plans de la rhéologie et de la corrosion, les gels suivants ont été élaborés pour un pourcentage constant en poids de Texipol (11 g/l) susceptible de donner les meilleurs résultats (en rhéologie), seule varie ici la concentration en $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$.

Le tableau IV donne les compositions de chacun des gels à concentration constante en TEXIPOL.

Tableau IV

Numéro	Nom	Texipol 63510 en g	$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ en g	$\text{HNO}_3(2,88\text{M})$ en g
18	Tg11.1	11	33,5	55,5
19	Tg11.2	11	34,5	54,5
20	Tg11.3	11	35,5	53,5
21	Tg11.4	11	36,5	52,5

Exemple 2

Les exemples suivants illustrent le pouvoir de corrosion-érosion généralisée des gels préparés dans l'exemple 1 ci-dessus, selon l'invention, et contenant du TEXIPOL® (copolymère acide acrylique, acrylamide). Le mode opératoire de ces essais est le suivant :

Sur une plaque d'acier 316L (densité = $7,9 \text{ g.cm}^{-3}$) de 100 cm^2 , de masse connue, est appliquée une certaine quantité de gel pendant un temps donné. Celui-ci est alors rincé sous faible pression d'eau et la plaque séchée est pesée. L'érosion correspondante est exprimée en μm .

Trente-neuf mesures ont été conduites en vue d'étudier le pouvoir de corrosion des différents gels en fonctions de facteurs tel que :

- la quantité de gel appliquée,
- la concentration en cérium (IV) du gel,
- le temps d'application,
- "l'âge" du gel,
- la quantité de polymère,

- le traitement préalable de la surface (nombre de passes, etc.).

Les résultats sont rassemblés dans le tableau V suivant :

5

Tableau V

Données récapitulatives sur le pouvoir corrodant

10

N°	Nom	Durée de l'application	Quantité en g/cm ²	Masse en mg	Epaisseur en μ m
1	Tg12	2 heures	0,1	25	0,3
2	Tg12	14 heures	0,1	32	0,38
3	Tg15	3 heures 30	0,1	16	0,19
4	Tg12 ^{0,5}	2 heures	0,1	15	0,18
5	Tg11	2 heures	0,1	21	0,25
6	Tg11	2 heures	0,2	21	0,25
7	Tg10	2 heures	0,1	19	0,23
8	Tg10	2 heures	0,1	16	0,19
9	Tg12/red	2 heures	0,1	13	0,15
10	Tg12/ox/re	2 heures	0,1	20	0,24
11	Tg20dop	2 heures	0,1	20	0,24
12	Tg9	2 heures	0,1	18	0,21
13	Tg10	2 heures	0,1	17	0,20
14	Tg20dop	2 heures	0,1	7	0,08
15	Tg9/ox	2 heures	0,1	21	0,25
16	Tg10/ox	2 heures	0,1	15	0,18
17	Tg15/recyc	2 heures	0,1	22	0,26
18	Tg11.1	2 heures	0,1	19	0,23
19	Tg11.2	2 heures	0,1	19	0,23
20	Tg11.1	2 heures	0,1	11	0,13
21	Tg11.2	2 heures	0,1	12	0,14
22	Tg11.3	2 heures	0,1	15	0,18
23	Tg11.4	2 heures	0,1	15	0,18
24	Tg12	2 heures	0,1	9	0,11

25	Tg13	2 heures	0,1	8	0,09
26	Tg11.1	2 heures	0,1	9	0,11
27	Tg11.2	2 heures	0,1	10	0,12
28	Tg11.3	2 heures	0,1	12	0,14
29	Tg11.4	2 heures	0,1	13	0,15
30	Tg12	2 heures	0,1	8	0,09
31	Tg13	2 heures	0,1	6	0,07
32	Tg11.2/ox	2 heures	0,1	8	0,09
33	Tg11.3/ox	2 heures	0,1	10	0,12
34	Tg11.4/ox	2 heures	0,1	11	0,13

Le pouvoir de corrosion le plus important atteint 0,3 μm pour le gel n°1, après un seul traitement de deux heures et une quantité de gel égale à 1kg/m².

Le pouvoir corrosif semble être limité à une valeur proche de 0,4 μm . c'est en effet l'épaisseur maximale érodée lors de l'expérimentation sur une durée d'application de 14 heures (n°2). Le gel est devenu incolore, translucide et n'a pas séché ; il est facilement nettoyé à l'eau sous faible pression.

Cette valeur limite a appelé d'autres essais pour essayer de définir les paramètres susceptibles d'augmenter la corrosion. Ainsi, dans un premier temps, la quantité de gel a été doublée. La masse d'acier corrodé n'a pas, pour autant, été multipliée par deux, au contraire, l'épaisseur érodée est strictement équivalente (n°5 et 6). Donc la quantité appliquée de gels oxydants synthétisés avec du Texipol n'a, semble-t-il, pas d'influence sur le pouvoir de corrosion.

En ce qui concerne l'effet de la concentration en cérium (IV). La comparaison des résultats obtenus dans les expériences n°1 et 4 montre, comme on pouvait l'attendre, qu'un gel Tg12^{0,5} (n°4) à concentration

cérique diminuée de moitié par rapport à Tg12 corrode moins efficacement. De même, les échantillons Tg11.1, Tg11.2, Tg11.3 et Tg11.4 (n°20, 21, 22 et 23) confirment la relation forte entre la concentration en
5 Ce (IV) et le pouvoir de corrosion.

Si on prend en compte l'influence du titre en cérium (IV), et la tendance du polymère à être oxydé, il apparaît clairement que "l'âge" du gel entraîne une évolution décroissante du pouvoir oxydant. L'étude de
10 la corrosion d'un gel à des intervalles d'un ou deux jours réalisée sur les gels n°19, 21, 27, 32 montre clairement cette diminution.

Les gels qui possèdent les plus forts pouvoirs corrodants sont tg11.1 et tg11.2 qui
15 paradoxalement ont les titres initiaux en Ce (IV) les plus bas. Par ailleurs on observe que plus le temps de prise du gel est rapide meilleure est la corrosion. En effet l'oxydation du polymère diminue la concentration en Ce (IV) dans le gel. Or plus le titre initial en
20 cérium est important plus le temps de prise en gel est long. Une formulation optimale est un équilibre entre un pourcentage en poids de Texipol et une concentration idéale en Ce (IV), qui ne doit être ni trop faible, ce qui donne une corrosion faible ; ni trop forte, ce qui
25 donne un temps de prise long et donc une corrosion faible.

De même, le pourcentage optimal en Texipol doit être, à la fois, suffisant pour conférer une valeur de la viscosité nécessaire à l'adhérence du gel,
30 et minimal afin de permettre une bonne corrosion.

Enfin, il apparaît aussi au regard des expériences n°9 et 10 que le traitement préalable de la surface par un gel oxydant augmente notablement l'efficacité du gel.

Exemple 3Préparation de gels oxydants acides
contenant un polymère d'acide polyacrylique

5

On a utilisé le mode opératoire suivant pour la préparation des gels oxydants comprenant de l'acide nitrique et $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, à l'exception de ceux où les gels comprennent de la silice.

10

Dans un premier temps, on mélange le polymère et la solution d'acide nitrique. Le polymère se solubilise rapidement sous agitation manuelle pendant environ un quart d'heure. On obtient ainsi un gel très visqueux et homogène, d'aspect blanchâtre. Ce gel acide possède une durée de vie assez longue et peut donc être préparé plusieurs jours à l'avance. On ajoute alors $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ en veillant à ce que le mélange soit toujours homogène. On évite la formation de grumeaux de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$. L'ajout d'hexanitrotocétate de diammonium entraîne une fluidification du mélange. Un repos du mélange d'environ une heure est nécessaire afin d'obtenir un gel projetable.

15

20

Exemples 4 à 13

25

Ces exemples illustrent le pouvoir de corrosion-érosion généralisée des gels selon l'invention, ainsi que de gels comprenant, outre le polymère viscosant organique, de la silice en tant que polymère viscosant minéral. Les gels étudiés dans ces exemples sont des gels oxydants acides contenant de l'acide nitrique et de l'hexanitrotocétate de cérium. Le polymère viscosant est un acide polyacrylique.

30

Mode opératoire général pour l'étude du pouvoir de corrosion-érosion généralisée :

35

On a étudié le pouvoir de corrosion-érosion généralisée, de chacun des gels de la manière suivante : sur une plaque d'acier 316 L ($d = 7,9$) de 100 cm^2 de masse connue, on applique une certaine
5 quantité de gel pendant un temps donné, celui-ci est alors rincé sous faible pression d'eau et la plaque est séchée et pesée. L'érosion correspondante est exprimée en micromètres.

10

Exemple 4

Cet exemple illustre l'influence de la concentration en acide nitrique sur les propriétés de corrosion des gels.

15

On a pu ainsi déterminer le titre de la solution d'acide nitrique qui donne généralement le pouvoir de corrosion optimal.

Deux préparations distinctes par le titre en acide nitrique ont été appliquées pour une mesure
20 d'érosion généralisée. Leur formulation est :

Gel(2M) : 3 g (d'acide polyacrylique (4 millions)) + 33 g (de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$) + 50 g (d' HNO_3 2M)

25 Gel(2M) : 3 g (d'acide polyacrylique (4 millions)) + 33 g (de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$) + 50 g (d' HNO_3 2,88M).

Les résultats respectifs concernant la perte de masse et l'érosion généralisée sont : 55 et
30 81 mg pour une application de 10 g de gel sur 100 cm^2 d'acier 316L sur une durée de deux heures.

Le gel 2,88M en HNO_3 corrode mieux que le gel 2M. La perte de masse est supérieure de 26 mg ce qui correspond à une érosion supplémentaire de 32%. Le
35 rôle joué par le titre en acide nitrique est

déterminant dans l'érosion pour une concentration constante en $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$. Une formulation performante D (voir ci-dessous) a pu ainsi être mise au point.

5

Exemple 5

Dans cet exemple, on réalise des essais de corrosion avec les gels différents A, B, C, D dont les formulations sont décrites dans le tableau suivant VI.

10

Tableau VI

Gel*	Polymère en g ou %	$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ en g	HNO_3 2,88M en g
A	4,2	35,9 (soit 0,8M)	59,9
B	3,6	36,1 (soit 0,8M)	60,3
C	3,7	38,3 (soit 0,9M)	58
D	3,5	38,4 (soit 0,9M)	58,1

* La mesure de la densité des gels donne 1,45.

15

Les gels A et B ont été préparés pour diminuer le titre en $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ afin d'abaisser encore la charge minérale tout en conservant un bon pouvoir de corrosion.

20

Le gel C a été préparé pour optimiser la viscosité.

Le gel D (voir plus haut) a été préparé pour optimiser la concentration en HNO_3 .

Exemple 6

Essais avec le gel A :

Sur une face de plaque d'acier 316L
5 disposée verticalement, le gel est resté appliqué 4
heures sans se décoller de la surface. Une phase
liquide minoritaire a coulé. L'érosion est de 95 mg
soit 1,14 μm . Le gel se rince très facilement. Pour une
application de 2 heures, on obtient une perte de masse
10 de 72 mg soit 0,86 μm .

Exemple 7

Essais avec le gel B :

15 Dans les mêmes conditions que pour le gel
A, le gel B n'a pas coulé au bout de 4 heures
d'application. Il se rince très facilement. L'érosion
est de 102 mg soit 1,22 μm .

Une étude de la variation, au cours des
20 premières heures après la prise du gel, du pouvoir de
corrosion du gel a été menée : le gel est appliqué à
une heure d'intervalle sur différentes plaques d'acier
316L pendant une durée de deux heures. La première
application s'effectue à $t=t_0$ (t_0 étant l'instant où le
25 gel est considéré comme tout à fait projetable). A
 $t_1=t_0+1$ heure on enduit une autre plaque et ainsi de
suite.

Le tableau VII regroupe les données
relatives à l'évolution du pouvoir de corrosion du gel
30 B.

Tableau VII

Temps	Durée de l'application	Perte de masse en mg	Epaisseur en μm
t_0	2 heures	59	0,71
$t_1=t_0+1\text{h}$	2 heures	64	0,77
$t_2=t_0+2\text{h}$	2 heures	61	0,73
$t_3=t_0+3\text{h}$	2 heures	55	0,66
$t_4=t_0+4\text{h}$	2 heures	62	0,74
$t_6=t_0+6\text{h}$	2 heures	62	0,74

Les valeurs d'épaisseur érodée s'évaluent dans une fourchette étroite comprise entre 0,66 et 0,77 μm pour une durée d'application de deux heures. On ne remarque pas d'évolution du pouvoir de corrosion du gel dans le laps de temps considéré de t_0 à $t_0+6\text{h}$.

10

Exemple 8

Essais avec le gel C :

Trois expériences de corrosion ont été réalisées : au cours des deux premières expériences, le gel C est appliqué sur une paroi verticale (mur) ou sur une paroi horizontale à l'envers (plafond) pendant au moins quatre heures pour vérifier la bonne adhésion du gel durant le processus d'érosion.

Dans une troisième expérience, le gel est étalé sur une surface horizontale (sol) pendant deux heures. Quel que soit le mode d'application (mur, plafond ou sol), le gel n'a pas coulé et son rinçage a été très facile.

Exemple 9

Essais avec le gel D :

L'épaisseur érodée en fonction de la durée d'application du gel a été mesurée. Le rinçage du gel est dans tous les cas très facile.

Les résultats relatifs aux expériences de corrosion avec les gels A, B, C, D sont regroupés dans le tableau VIII.

10

Tableau VIII

Gel	Position	T°C	Durée de l'appl.	Quantité (kg/m ²)	Masse (mg)	Epaisseur (μm)
A	S	25	2 heures	1	72	0,86
B	S	25	2 heures	1	61	0,73
C	S	25	2 heures	1	61	0,73
D	S	25	2 heures	1	79	0,95

A	V	25	4 heures	1	95	1,14
B	V	25	4 heures	1	102	1,22
C	V	25	4 heures	1	111	1,33
D	S	25	4 heures	1	105	1,26

D	S	25	3 heures	1	98	1,18
C	P	25	4 heures	1	111	1,33
C	S	25	3 heures	1	104	1,25
C	S	25	3 heures	1	103	1,24
C	S	25	4 heures	1	94	1,13
C	S	25	4 heures	0,5	56	0,67

C	S	40	2 heures	1	89	1,07
C	S	80	2 heures	1	79	0,95
C	S	25	12 heures	1	120	1,44
C*	V	25	24 heures	1	87	1,04
C	S'	25	3 heures	1	104	1,25
C	S''	25	3 heures	1	111	1,33
C	S'	25	4 heures	1	107	1,28
C	S''	25	4 heures	1	121	1,45

Légendes : (*) corrosion faite le lendemain du jour de
synthèse ; (') surface déjà oxydée ; (") deuxième
5 passe ; "S" pour sol ; "P" pour plafond ; "V" pour
vertical.

La limite d'érosion du gel C en première
passe est de 120 mg (1,44 μm) pour une durée
d'application de 12 heures. La durée d'application
10 influence la corrosion qui est importante pendant les
quatre premières heures de contact.

En comparant le pouvoir de corrosion des
gels ayant des titres en cérium (IV) sensiblement
différents (0,8 M pour les gels A et B et 0,9 M pour
15 les gels C et D), on constate que la diminution du
titre en Ce(IV) n'entraîne pas une diminution du
pouvoir de corrosion sur une application de deux
heures. En revanche, l'effet de diminution de la
corrosion s'observe sur une application de quatre
20 heures bien qu'il n'y ait qu'une différence entre les
deux érosions extrêmes de 0,2 μm .

La quantité de gel appliquée influence la
corrosion. Pour le même gel, les pertes de masse ont de
94 mg à raison de 1 kg/m² et de 56 mg à raison de
25 0,5 kg.

Une augmentation de la température de la plaque entraîne un séchage du gel. A 40°C, le gel sèche en une heure et à 80°C en une demi-heure. On obtient respectivement des épaisseurs érodées de 1,07 μm et 0,95 μm . Considérant que la corrosion n'est effective que quand le gel est humide, on remarque que l'augmentation de la température entraîne une érosion horaire plus importante. Le rinçage est très facile pour la plaque à 40°C et un peu moins facile pour celle à 80°C.

Le pouvoir de corrosion ne diminue pas pendant les premières heures d'utilisation du gel (plus de 24 heures). Toutefois les expériences de corrosion menées à partir de gels ayant été préparés depuis 24 heures ont montré que la corrosion diminue légèrement. En effet, on passe d'une corrosion limite de 1,44 μm pour un gel appliqué immédiatement après qu'il a été préparé, et ce, pendant 12 heures, à une corrosion limite de 1,04 μm pour un gel liquide appliqué 24 heures après sa préparation.

Les différentes expériences menées sur la viscosité des gels ont montré une bonne adhérence des gels sur les parois verticales (mur) et horizontale (plafond) sur une durée d'application de plus de quatre heures. Un test a été réalisé pour estimer le temps d'adhérence du gel sur paroi verticale. Le gel est resté pendant 24 heures appliqué sur une plaque verticale sans se décrocher. Néanmoins, il laisse s'écouler une petite quantité de liquide. La plaque est parfaitement bien rincée sous faible pression d'eau.

Une deuxième passe de gel augmente toujours le pouvoir de corrosion quand les passes sont réalisées à partir d'un gel pris au même "âge" (dans les six premières heures le pouvoir de corrosion du gel ne diminuant pas). On passe par exemple d'une corrosion en

première classe de $1,28 \mu\text{m}$ à une érosion de $1,45 \mu\text{m}$ en seconde passe pour deux passes successives de 4 heures chacune d'un gel C.

Une caractéristique commune à tous les gels est une durée de vie de 24 heures au-delà de laquelle le gel perd peu à peu sa structure visqueuse.

Exemple 10

Cet exemple illustre l'influence de la concentration en polymère sur la corrosion.

A cet effet, quatre gels P1, P2, P3 et P4 ont été préparés.

Le pouvoir de corrosion décroît de P1 à P4 : il passe de $0,89 \mu\text{m}$ à $0,70 \mu\text{m}$. La concentration en polymère étant croissante de P1 à P4, on remarque ainsi que l'augmentation du pourcentage de polymères dans le milieu (pour un titre constant en Ce(IV)) entraîne une diminution du pouvoir de corrosion. Il faut noter par ailleurs que la viscosité des gels croît avec la concentration en polymère de P1 à P4. Or, une viscosité trop importante des gels conduit à un étalement non homogène sur la surface. Ces grumeaux de gels demeurent rouges pendant le temps de l'application et ne permettent donc pas une participation à la corrosion de toute la quantité de gel appliquée initialement. Le tableau IX rassemble les données sur P1, P2, P3 et P4. La durée d'application du gel est de trois heures et la quantité appliquée est de 1 kg/m^2 .

Tableau IX

Gel	Polymère [4] en g	$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ en g	HNO_3 2,88 M en g	Masse perdue en mg	Epaisseur en μm
P1	4	57,8	38,2	74	0,89
P2	4,6	57,5	37,9	72	0,86
P3	5,1	57,2	37,7	62	0,74
P4	5,7	56,8	37,5	58	0,70

Exemple 11

5

Cet exemple illustre l'influence de la concentration en cérium sur la corrosion.

A cet effet, quatre gels A1, B1, C1 et D1 ont été préparés.

10

Les échantillons A1, B1, C1 et D1 confirment l'influence de la concentration en Ce(IV) sur le pouvoir de corrosion dans un milieu contenant un polymère d'acide polyacrylique. A concentration constante en polymère, l'augmentation importante du titre en Ce(IV) accroît le pouvoir de corrosion. Par ailleurs, on observe que le lendemain du jour de synthèse une seconde passe donne une érosion plus faible. Par exemple pour C1, d'une érosion moyenne de 0,31 $\mu\text{m/h}$ quand la corrosion est effectuée le même jour que celui de la synthèse, la limite devient 0,26 $\mu\text{m/h}$ quand la corrosion est réalisée le lendemain de la synthèse. Cela confirme la perte progressive du pouvoir de corrosion des gels avec le temps. Le tableau X rassemble les données concernant A1, B1, C1 et D1.

25

Tableau X

Gel	Polymère [4] en g	HNO ₃ (2,88M) en g	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆ en g	Masse (mg/2h)	Masse (mg/3h) ^b	Epaisseur (μm/2h)	Epaisseur (μm/3h) ^b
A1	2	48	6,9(0,25M)	24	28	0,29	0,34
B1	2	48	13,7(0,5M)	40	49	0,48	0,59
C1	2	48	20,5(0,75M)	51	65	0,61	0,78
D1	2	48	27,4(1M)	55 ^c	#	0,66 ^c	#

- (^a) La quantité de gel appliqué est de 1 kg/m² ; la
 5 température d'application 20°C.
 (^b) Mesures à la deuxième passe.
 (^c) Mesures réalisées le lendemain de la synthèse.

Exemple 12

10

Dans cet exemple (comparatif), quelques
 préparations de gels avec un pourcentage en silice égal
 à 0,5% en poids ont été formulées. La préparation ne
 demande pas de solubilisation préalable du polymère. On
 15 mélange directement le polymère la silice et la
 solution cérique 1,2 M. Le fait d'introduire en faible
 quantité de la silice entraîne une prise instantanée du
 gel. Les différentes formulations (en % pondéral) des
 gels à 0,5% en silice sont rassemblées dans le tableau
 20 XI.

Tableau XI

Gel	Polymère 4 000 000	Polymère 1 250 000	$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 1,2M HNO ₃ 2M	Silice CabosilM5
A8	3		96,5	0,5
B8		3	96,5	0,5
A10	3		96,5*	0,5
B13		4	96,5	0,5
AB1	3	1	96,5	0,5

* solution cérique 1M/HNO₃ 2,88 M

5 Le polymère 1,25 millions confère au milieu une viscosité moindre mais il offre une structure plus homogène (sans grumeau) et plus souple qui permet un bon étalement du gel.

10 La limite de corrosion d'un gel A8 se situe à 1,54 μm pour une durée d'application de 18 heures.

On ne constate aucune différence de corrosion entre un gel préparé avec une solution cérique 1M (A10) et un gel préparé avec une solution cérique 1,2M (A8).

15 Le pouvoir de corrosion d'un gel viscosé par un polymère de 4 millions (A8 corrode 0,34 μm) est supérieur à un gel viscosé par un polymère de 1,25 million (B8 corrode 0,28 μm).

20 La durée de vie de tous les gels à 0,5% en silice est de l'ordre de celle des gels "tout polymère" : soit environ 24 heures.

25 Le tableau XII rassemble les données relatives aux expériences de corrosion des gels viscosés avec un polymère d'acide polyacrylique (4 000 000 et/ou 1 250 000), et coviscosés par 0,5% en silice.

Tableau XII

N°	Gel	Position	Température en °C	Durée de l'application	Quantité (kg/m ²)	Masse perdue (mg)	Epaisseur (μm)
1	A8	S	25	1 heure	1	28	0,34
2	B8	S	25	1 heure	1	23	0,28
3	A8*	S	25	1 heure	1	21	0,25
4	A10*	S	25	1 heure	1	21	0,25
5	A8	S	25	1 heure	1	18	0,22
6	A8	S	25	2 heures	1	53	0,64
7	A8	S	25	3 heures	1	92	1,1
8	A8	S	25	18 heures	1	128	1,54
9	AB1*	S	25	1 heure	1	11	0,13
10	AB1*	S	25	2 heures	1	36	0,43
11	AB1*	S	25	3 heures	1	55	0,66
12	AB1*	S	25	4 heures	1	106	1,27
13	B13	S	25	1 heure	1	21	0,25
14	B13	S	25	2 heures	1	48	0,58
15	B13	S	25	3 heures	1	89	1,07

(*) corrosion faite le lendemain du jour de synthèse.

5 (S) plaque en position horizontale « sol ».

Exemple 13

Dans cet exemple, on a préparé des gels incorporant un acide polyacrylique et un tensioactif de type polyoxyéthylénique.

Le tableau XIII donne les compositions de chacun de ces gels.

Tableau XIII

N°	Gel	C ₆ E ₂ en g	C ₁₂ E ₄ en g	Acide polyacrylique (M=450 000 g.mol ⁻¹) en g	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆ (1,2M) HNO ₃ (2M) en g
22	Poly3,62	0,5	0	3	46,5
23	Poly3,13	0	0,5	3	46,5
24	Poly3,8	0	0	3,8	46,2

La solution cérique (NH₄)₂Ce(NO₃)₆(1,2M) + HNO₃(2M) est mélangée directement avec le polymère et le tensioactif. Le mélange est homogénéisé par agitation.

Le tableau XIV récapitule les données sur le pouvoir corrodant de ces gels.

Les trois synthèses ont bien abouti à la formation d'un gel. A l'aspect vitreux et homogène du gel obtenu, il apparaît que les tensioactifs jouent pleinement leur rôle dans la solubilisation. Dans le cas du C₆E₂ la présence du tensioactif apporte de plus une viscosité supplémentaire importante. Par contre C₁₂E₄ n'apporte qu'un faible gain de viscosité. Sans tensioactif, le gel 23 conserve une bonne structure pendant au moins deux jours.

Tableau XIV

N°	Gel	Durée de l'application	Quantité en g/cm ²	Masse en mg	Epaisseur en μ m
35	Pol4.62	2 heures	0,1	11	0,13
36	Pol4.124	2 heures	0,1	29	0,35
37	Pol4.124	2 heures	0,1	25	0,3
38	Pol3,8	2 heures	0,1	59	0,7
39	Pol3,8	2 heures	0,06	52	0,62

5

Dans les exemples qui suivent, on a préparé des gels basiques, et des gels basiques et réducteurs selon l'invention dont l'agent viscosant organique est un copolymère acide acrylique-acrylamide (Texipol®).

10

Ces gels comprennent de la soude, ou du borohydrure de sodium dans la soude en tant qu'agents actifs. Des gels contenant de l'alumine ont également été préparés à titre comparatif.

15

Les gels sont préparés de la manière suivante :

20

- pour les gels basiques, il suffit de mélanger directement la soude, le Texipol et l'alumine pour la première série d'échantillons. Dans la deuxième série, l'alumine n'est plus présente.

- pour les gels réducteurs, on procède de la même façon à partir d'une solution de soude (3M) de borohydrure de sodium (NaBH₄) (3M).

25

Après agitation, si les gels ne prennent pas instantanément, il faut attendre 1 à 2 heures et agiter à nouveau.

Exemple 14Gels basiques :

A partir de la formulation des gels basiques à base d'alumine décrits dans le brevet FR-A-2 746 328, il a d'abord été tenté une diminution de la charge d'alumine compensée par une augmentation équivalente de la masse en Texipol. La première série de formulation est présentée dans le tableau XV suivant.

Tableau XV

N°	Al ₂ O ₃ en g	Texipol en g	NaOH(3M) en g
1	4	1	95
2	3	2	95
3	2	3	95
4	1	4	95
5	0,5	5	94,5

Ces premiers échantillons nous ont montré de manière surprenante qu'une augmentation de la quantité de polymères à partir d'un seuil, se traduisait par la formation de gel. Il est donc possible comme pour le gel oxydant de formuler un gel entièrement viscosé par le polymère.

La deuxième série est construite sur l'augmentation progressive de la quantité en polymère jusqu'à l'obtention d'un gel avec une viscosité suffisante. Le tableau XVI rassemble les compositions de ces gels basiques selon l'invention.

Tableau XVI : Formulations de gels basiques

N°	Gel	Texipol en g	NaOH(3M) en g
6	Tgb6	6	94
7	Tgb7	7	93
8	Tgb8	8	92
9	Tgb9	9	91
10	Tgb10	10	90
11	Tgb11	11	89

On obtient, immédiatement au mélange, un
5 gel blanchâtre. Le gel prend d'autant plus fortement
que le pourcentage en Texipol est grand.

Exemple 15

10 Gels réducteurs :

La grande facilité de mise en oeuvre de ces
gels basiques nous a poussé à essayer directement, pour
la synthèse des gels réducteurs, le mélange de la
solution réductrice NaOH(3M)/NaBH₄(3M) avec le Texipol.

15 Les gels réducteurs préparés présentent
tous le même aspect, identique à celui des gels
basiques, au début de la prise. Par la suite, les gels
emprisonnent de façon homogène une grande quantité de
bulles. On peut noter un temps de prise plus long
20 (environ deux heures) pour les pourcentages en Texipol
les plus bas (<10%). Leurs formations sont présentées
dans le tableau XVII.

Tableau XVII : formulations de gels réducteurs

N°	Gel	Texipol en g	NaBH ₄ (3M) NaOH (3M) en g
1	Tgbh8	8	92
2	Thbh9	9	91
3	Tgbh10	10	90
4	Tgbh11	11	89
5	Tgbh12	12	88

REVENDICATIONS

1. Gel de décontamination constitué par une solution comprenant :

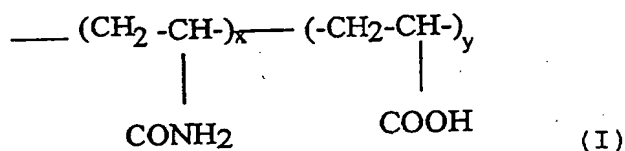
- 5 a) un agent viscosant ;
 b) un agent actif de décontamination ;
 dans lequel l'agent viscosant a) est un agent viscosant exclusivement organique choisi parmi les polymères organiques hydrosolubles.

10 2. Gel selon la revendication 1, dans lequel ledit polymère organique est présent à une teneur de 1 à 11 % en poids, de préférence de 2 à 8 % en poids.

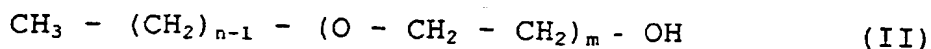
15 3. Gel selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, dans lequel ledit polymère a une masse molaire en poids de 200 000 à 5 000 000 g/mol.

20 4. Gel selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel ledit polymère hydrosoluble est choisi parmi les polymères de l'acide acrylique et les copolymères de l'acide acrylique avec l'acrylamide.

25 5. Gel selon la revendication 4, dans lequel ledit copolymère de l'acide acrylique avec l'acrylamide répond à la formule (I) :



30 6. Gel selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, comprenant, en outre, un surfactant organique choisi parmi les éthers polyoxyéthyléniques de formule (II) :



encore dénommées C_nE_m ;

où n est un entier de 6 à 18, et m est un entier de 1 à 23.

7. Gel selon la revendication 6, dans lequel ledit surfactant de formule (II) est le composé dénommé C_6E_2 (éther hexylique du di(éthylène glycol)), le composé dénommé C_{10}E_3 ou le composé dénommé C_{12}E_4 .

8. Gel selon la revendication 6, dans lequel ledit surfactant organique est présent à une teneur de 0,1 à 5 % en poids.

9. Gel selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dit « gel acide », caractérisé en ce que l'agent actif de décontamination b) comprend un acide minéral.

10. Gel selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'acide minéral est choisi parmi l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique et leurs mélanges.

11. Gel selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'acide minéral est présent à une concentration de 1 à 10 mol/l.

12. Gel selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'agent actif de décontamination b) comprend une base minérale.

13. Gel selon la revendication 12, caractérisé en ce que la base minérale est choisie parmi la soude, la potasse et leurs mélanges.

14. Gel selon la revendication 12, caractérisé en ce que la base minérale est présente à une concentration de 0,1 à 14 mol/l.

15. Gel selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dit « gel réducteur »,

caractérisé en ce que l'agent actif de décontamination
b) comprend un agent réducteur.

16. Gel selon la revendication 15,
caractérisé en ce que l'agent réducteur a un potentiel
5 normal d'oxydo-réduction E_0 inférieur à -600 mV/ENH
(électrode normale à hydrogène) en milieu base forte
(pH \geq 13).

17. Gel selon la revendication 15,
caractérisé en ce que l'agent réducteur est présent à
10 une concentration de 0,1 à 4,5 mol/l.

18. Gel selon la revendication 16,
caractérisé en ce que l'agent réducteur est choisi
parmi les borohydrures, les sulfites, les
hydrosulfites, les sulfures, les hypophosphites, le
15 zinc, l'hydrazine et leurs mélanges.

19. Gel selon la revendication 16,
caractérisé en ce que l'agent actif b) comprend, en
outre, une base minérale à une concentration de 0,1 à
14 mol/l.

20. Gel selon l'une quelconque des
revendications 1 à 8, dit « gel oxydant », caractérisé
en ce que l'agent actif de décontamination b) comprend
un agent oxydant ou la forme réduite de cet agent
oxydant.

21. Gel selon la revendication 20,
caractérisé en ce que l'agent oxydant a un potentiel
25 normal d'oxydo-réduction E_0 supérieur à 1 400 mV/ENH
(électrode normale à hydrogène) en milieu acide fort
(pH $<$ 1).

22. Gel selon la revendication 20,
caractérisé en ce que l'agent oxydant est présent à une
concentration de 0,1 à 2 mol/l.

23. Gel selon la revendication 21,
caractérisé en ce que l'agent oxydant est choisi parmi
35 Ce^{IV} , Ag^{II} , Co^{III} et leurs mélanges.

24. Gel selon la revendication 23, caractérisé en ce que Ce^{IV} est sous forme de nitrate de cérium, de sulfate de cérium ou d'hexanitrate cérate de diammonium.

5 25. Gel selon la revendication 21, caractérisé en ce que le gel oxydant comprend, outre la forme réduite de l'agent oxydant, un composé capable d'oxyder la forme réduite de cet agent oxydant.

10 26. Gel selon la revendication 25, caractérisé en ce que le composé capable d'oxyder la forme réduite de l'agent oxydant est un persulfate de métal alcalin.

15 27. Gel selon la revendication 21, caractérisé en ce que l'agent actif b) comprend, outre l'agent oxydant, un acide minéral ou une base minérale à une concentration de 1 à 10 mol/l.

28. Gel selon la revendication 27, caractérisé en ce que l'acide minéral est choisi parmi HNO_3 , HCl , H_3PO_4 , H_2SO_4 et leurs mélanges.

20 29. Gel de décontamination alcalin selon la revendication 12 constitué par une solution comprenant :

- de 9 à 11 % en poids de copolymère acide acrylique-acrylamide de masse molaire moyenne en poids
25 de 200 000, et contenant 20 % en poids d'acrylamide ;
- de 1 mol/l à 12 mol/l de soude, de préférence 3 mol/l.

30 30. Gel de décontamination réducteur selon la revendication 19 constitué par une solution comprenant :

- de 9 à 11 % en poids de copolymère acide acrylique-acrylamide de masse molaire moyenne en poids de 200 000, et contenant 20 % en poids d'acrylamide ;

- de 1 à 12 mol/l de soude, de préférence
3 mol/l ;

- de 1 à 4 mol/l de NaBH_4 , de préférence
3 mol/l.

5 31. Gel de décontamination oxydant selon la
revendication 20 constitué par une solution
comprenant :

10 - de 10 à 13 % en poids de copolymère acide
acrylique-acrylamide de masse molaire moyenne en poids
de 200 000, et contenant 20 % en poids d'acrylamide ;

 - de 2 à 3 mol/l, de préférence 2,88 mol/l
de HNO_3 ;

 - de 0,1 à 2 mol/l de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$.

15 32. Gel de décontamination oxydant selon la
revendication 20 constitué par une solution
comprenant :

 - 0,6 à 1,2 mol/l, de préférence 0,9 mol/l
de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ ou de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$;

20 - 2 à 3 mol/l, de préférence 2,88 mol/l de
 HNO_3 ;

 - 3 à 4,5 % en poids, de préférence 3,7 %
en poids d'un acide polyacrylique de masse molaire
moyenne en poids de 4 000 000.

25 33. Gel de décontamination oxydant selon la
revendication 20, caractérisé en ce qu'il est constitué
par une solution comprenant :

 - de 7 à 8 % en poids d'acide polyacrylique
de masse molaire moyenne en poids de 450 000 ;

30 - de 2 à 3 mol/l, de préférence 2,88 mol/l
de HNO_3 ;

 - de 0,1 à 2 mol/ de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$;

 - jusqu'à 1 % en poids de tensioactifs, de
préférence C_6E_2 ou C_{12}E_4 .

34. Procédé de préparation d'un gel oxydant selon la revendication 27 ou 28 où l'agent actif b) comprend, outre l'agent oxydant un acide minéral, dans lequel on mélange, tout d'abord, sous agitation et, éventuellement, chauffage, l'agent viscosant a) et une solution d'acide minéral, afin de solubiliser le polymère et d'obtenir un gel acide visqueux et homogène, et on ajoute ensuite audit gel acide, sous agitation, l'agent oxydant, tel que $(\text{NH}_3)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$.

35. Procédé de décontamination d'une surface métallique comprenant l'application sur la surface à décontaminer d'un gel selon l'une quelconque des revendications 1 à 33, le maintien de ce gel sur la surface pendant une durée suffisante pour réaliser la décontamination et l'élimination du gel de la surface métallique ainsi traitée.

36. Procédé selon la revendication 35, dans lequel la surface à décontaminer est à une température supérieure ou égale à 40°C.

37. Procédé selon la revendication 35, dans lequel le gel est appliqué par pulvérisation au pistolet.

38. Procédé de décontamination selon la revendication 35, dans lequel le gel est maintenu sur la surface pendant une durée comprise entre 10 minutes et 24 heures.

39. Procédé de décontamination selon la revendication 35, dans lequel le gel est un gel oxydant acide et qu'il est appliqué sur la surface pendant une durée comprise entre 2 et 5 heures.

40. Procédé selon la revendication 35, dans lequel le gel est éliminé de la surface par rinçage.

41. Procédé selon la revendication 35, dans lequel le gel est appliqué sur la surface à raison de 100 g à 2 000 g/m².

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheN° d'enregistrement
national 2798603FA 581594
FR 9911741

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendications concernées de la demande examinée
X	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1977-08507Y XP002140039 -& JP 51 147486 A (DAIICHI KOGYO KK), 16 décembre 1976 (1976-12-16) * abrégé *	1-4, 9, 10, 35, 40
Y	---	5-8, 11-33, 36-39, 41
Y	FR 2 746 328 A (STMI SOC TECH MILIEU IONISANT) 26 septembre 1997 (1997-09-26) * revendications 1-45 *	5-8, 11-33, 36-39, 41
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 063 (C-0911), 18 février 1992 (1992-02-18) -& JP 03 260081 A (KAIHO GIKEN:KK), 20 novembre 1991 (1991-11-20) * abrégé *	1-4, 9-11, 35
X	EP 0 566 493 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE) 20 octobre 1993 (1993-10-20) * revendications 14-19 *	1-5, 12, 13
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 197909 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1979-16454B XP002140040 -& JP 54 006820 A (NISHIYAMA STAINLESS), 19 janvier 1979 (1979-01-19) * abrégé *	1-4, 9-11, 20, 35, 40

DOMAINES TECHNIQUES
RECHERCHES (Int.CL.7)G21F
C23G

Date d'achèvement de la recherche

14 juin 2000

Examineur

Torfs, F

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

- 1
EPO FORM 1503 03.92 (P04C19)
- PO : particulièrement pertinent à lui seul
YX : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général
D : divulgation non-écrite
document intercalaire

- T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons
& : membre de la même famille, document correspondant

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche2798603
N° d'enregistrement
nationalFA 581594
FR 9911741

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 197444 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1974-76694V XP002140041 -& JP 49 037010 B (F WATANABE), 4 octobre 1974 (1974-10-04) * abrégé *	1-5, 9-11,20, 35,40
X	--- US 4 529 450 A (PANAYAPPAN RAMANATHAN) 16 juillet 1985 (1985-07-16) * colonne 3, ligne 52-61; revendications 1-4,18-20 *	1-3,15, 35,38,40
D,X	--- FR 2 380 624 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE) 8 septembre 1978 (1978-09-08) * page 4, ligne 18 - page 6, ligne 15 *	1,2, 12-14, 35,37,40
E	--- FR 2 781 809 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE) 4 février 2000 (2000-02-04) * revendications 1,3,18,20,24; exemple 4 *	1-3,6,8, 12-14,35
A	--- EP 0 047 857 A (NUKEM GMBH) 24 mars 1982 (1982-03-24) * page 3, alinéa 2 *	35
A,D	--- FR 2 656 949 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE) 12 juillet 1991 (1991-07-12)	
A,D	--- FR 2 695 839 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE) 25 mars 1994 (1994-03-25) -----	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
14 juin 2000		Torfs, F
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général PO : divulgation non-écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		